

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1968-08075Q

DERWENT-WEEK: 196800

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Bis 3 5-di tert butyl-4-hydroxybenzylthio p-xylene as

PATENT-ASSIGNEE: NAT DISTILLERS & CHEM CORP[NADI]

PRIORITY-DATA: 1966US-0605227 (December 28, 1966)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
NL 6717747 A		N/A	000
BE 708540 A		N/A	000
FR 1566219 A		N/A	000
GB 1162130 A		N/A	000

ABSTRACTED-PUB-NO: NL 6717747A

BASIC-ABSTRACT:

Polyalkenes (esp. polyethylene) are stabilised against thermal and oxidative degradation by the incorporation of 0.001-5% of a cpd: where R1-4 = H or methyl, and m and n = 1-22.

Preferred stabiliser is bis(3,5-di tert. butyl-4-hydroxybenzylthio) p-xylene.

For improved protection against UV radiation, the new stabilisers can be used in conjunction with carbon black.

The stabiliser can be incorporated into the polymer in any know manner, e.g. on hot rolls, in a 'Banbury' mixer, etc., or as a soln. or dispersion in water or

an org. solvent followed by evaporation of the solvent.

TITLE-TERMS: DI DI TERT BUTYL P XYLENE

DERWENT-CLASS: A00

CPI-CODES: A04-G01B; A08-A01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 01- 041 046 047 220 222 247 307 329 331 335 353

44& 541 546

688 721 722 723

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 49.462, Rhône

Classification internationale :



1.566.219

C 08 f

Perfectionnements aux stabilisants pour corps organiques. (Invention : Harry BRAUS et Jay Ralph WOLTERMANN.)

Société dite : NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 22 décembre 1967, à 15 heures, à Lyon.

Délivré par arrêté du 31 mars 1969.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 19 du 9 mai 1969.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 28 décembre 1966, sous le n° 605.227, aux noms de MM. Harry BRAUS et Jay Ralph WOLTERMANN.)

La présente invention a pour objet de nouveaux composés et leur application à la stabilisation de certains corps organiques. Elle vise plus particulièrement des composés formant stabilisants et anti-oxydants pour des polymères oléfiniques et elle englobe également les polymères traités par leur moyen.

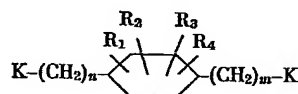
L'industrie des résines de polyoléfines se développe rapidement et elle exige des stabilisants susceptibles d'améliorer les possibilités d'emploi des articles finis, leur faculté de se prêter à des utilisations plus nombreuses ainsi que la permanence de leurs propriétés. Les polymères des oléfines aliphatiques comportent divers avantages, tels qu'une forte résistance au fendillement sous l'effet des contraintes ou à la traction proprement dite et une grande stabilité en charge, qui les rendent intéressants pour la fabrication de tuyaux, de pellicules, de fils, de revêtement ou d'objets moulés divers tels que des bouteilles et autres.

Toutefois ces polyoléfines comportent un risque considérable de dégradation aux températures élevées qui peuvent être nécessaires au cours de leur traitement ou auxquelles les articles finis peuvent être soumis. Elles risquent également de se dégrader par clivage de leurs chaînes en suite de l'oxydation ou de l'attaque par des acides. La dégradation moléculaire qui apparaît dans ces polymères au cours de la fabrication se traduit d'ordinaire par une augmentation de la fragilité aux basses températures, par une moindre résistance à la traction et par des propriétés diélectriques diminuées.

Il est courant d'incorporer des faibles quantités

de stabilisants dans le polymère en vue d'améliorer sa résistance à la dégradation par température ou par oxydation. Ces stabilisants peuvent être constitués, par exemple, par diverses amines, par des sulfures de diaryle, par des composés phénoliques, par des phosphites organiques, etc. Toutefois un grand nombre des stabilisants connus n'assurent pas l'effet désiré tandis que d'autres déterminent une coloration du produit traité.

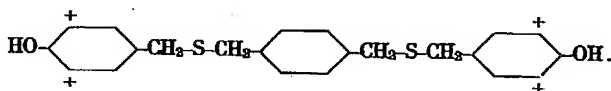
La demanderesse a découvert qu'il est possible de stabiliser toute une variété de matières organiques à l'encontre de la dégradation par chauffage et par oxydation en leur incorporant une faible quantité d'un composé de formule générale :



dans laquelle  $K=HO-\begin{array}{c} + \\ | \\ \text{---} \end{array}-CH_2-S-$

tandis que  $n$  est un nombre entier positif pouvant aller de 1 à 22,  $m$  un autre nombre entier positif pouvant également aller de 1 à 22,  $n$  et  $m$  pouvant d'ailleurs être égaux ou non, et que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent H ou  $CH_3$ .

A titre d'exemple spécifique d'un stabilisant suivant l'invention, l'on peut citer le bis (3,5 - di - t-butyl - 4 - hydroxybenzylthio) - p - xylène de formule



Bien qu'on décrive l'invention ci-après en ce qui concerne l'application des composés précités à la stabilisation des oléfines, il doit être entendu que ceux-ci sont également susceptibles de convenir pour stabiliser d'autres matières telles que les élastomères, y compris les caoutchoucs naturels et synthétiques; les résines synthétiques, telles par exemple que les résines vinyliques, le polystyrène, les polyamides, les polyacétals, les polycesters; les corps gras; les essences, les cires; les savons; les huiles, les graisses; etc.

Les matières à stabiliser auxquelles on se référera pour décrire l'invention sont les homopolymères et copolymères normalement solides des oléfines aliphatiques comportant de deux à huit atomes de carbone par molécule, tels que l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'isobutylène, le butène-2, le pentène-1 et leurs mélanges.

En générale la proportion d'agents stabilisants à ajouter à la polyoléfine dépend du degré et de la nature de la stabilisation désirée. Pour un anti-oxydant cette proportion peut varier entre 0,001 et 5 % par rapport au poids de la polyoléfine, étant noté qu'il y a lieu de se tenir préférablement entre 0,05 et 0,5 %. Il est préférable en règle générale d'utiliser la proportion minimale nécessaire pour obtenir les résultats désirés.

Les composés suivant l'invention peuvent être mélangés à la polyoléfine de toute manière susceptible d'assurer une répartition et une dispersion homogènes. Cela peut se réaliser dans les appareils propres à mélanger des solides, par exemple en broyant la polyoléfine avec l'agent d'addition sur des rouleaux chauffants tels que ceux utilisés pour le traitement du caoutchouc (compoundage), ou encore à l'aide d'appareils à broyer et à mélanger, tels que le mélangeur Banbury ou les calendres classiques à caoutchouc. Au lieu d'ajouter l'agent stabilisant au polymère à l'état solide ou fondu, on peut le déverser dans une solution ou suspension de celui-ci dans un solvant organique, ou dans une dispersion aqueuse, le solvant volatil ou le dispersant étant ensuite éliminé par évaporation.

Les anti-oxydants utilisés suivant l'invention peuvent être complétés par de petites quantités de particules de noir de carbone finement dispersées, ceci en vue de protéger la polyoléfine de l'action dégradante du rayonnement ultraviolet en améliorant ainsi sa résistance à la lumière. Le noir de carbone qui convient à cet effet peut être activé ou non; on peut par exemple utiliser du noir de gouttière, du noir de foyer, du noir de carbone animal ou végétal, du noir obtenu par traitement à chaud, du noir de fumée de pétrole, du noir d'acétylène, etc. Ces noirs peuvent être activés en présence d'oxygène, de soufre ou de sélénium. La dimension moyenne de particule du noir utilisé doit être inférieure à 1000 Å, et préférablement même à 200 Å.

de manière à assurer sa dispersion régulière dans toute la masse du polymère. On obtient de bons résultats avec des proportions de noir d'environ 0,05 à 5 % en poids du polymère, ces proportions se situant préférablement entre 0,1 et 3 %. Dans bien des applications concernant le polyéthylène, on peut prévoir des concentrations en poids du noir de carbone allant jusqu'à 50 %, plus particulièrement lorsqu'on met en œuvre des compositions polyéthylène-carbone partiellement conductrices.

L'exemple ci-après permettra de mieux comprendre l'invention, les caractéristiques qu'elle présente et les avantages qu'elle est susceptible de procurer :

*Exemple.* — *a.* Dans un flacon à trois tubulures d'un litre de capacité équipé d'un agitateur, d'une amenée d'azote et d'un condenseur, on introduit 83,7 g de thiourée (1,1 mole), 30 g d'éthanol et 30 g d'eau. On chauffe à reflux et l'on ajoute par petites quantités successives 87,5 g d' $\alpha,\alpha'$ -dichloro-p-xylène (0,5 mole). Lorsque l'addition est terminée on chauffe encore le flacon à reflux pendant une heure et au bout de ce temps on y introduit une solution concentrée de NaOH dans l'alcool hydraté, jusqu'à ce que le liquide devienne basique au tournesol. On acidifie alors par de l'acide chlorhydrique à 6 N, l'on agite plusieurs minutes et l'on refroidit. Le produit obtenu, savoir l' $\alpha,\alpha'$ -dimercapto-p-xylène, se solidifie lors du refroidissement. On le filtre, on le lave à l'eau et on le recristallise à partir de l'éthanol en utilisant du charbon actif.

*b.* On dissout du sodium (7,0 g, soit 0,3 atome-gramme) dans 400 ml d'alcool à l'intérieur d'un flacon Ehrlenmeyer de 0,5 litre avec condenseur à reflux. Quand la dissolution du sodium est complète, on refroidit le flacon à 10 °C et on lui ajoute très rapidement 25,5 g (0,15 mole) de l' $\alpha,\alpha'$ -dimercapto-p-xylène préparé suivant *a.* On déverse dans un entonnoir à robinet le contenu du flacon, c'est-à-dire le mercaptide de sodium.

D'autre part dans un flacon Morton à trois tubulures d'une capacité d'un litre, équipé d'un agitateur, d'une entrée d'azote, d'un thermomètre, d'un condenseur à reflux et de l'entonnoir à robinet précité, l'on introduit 78,1 g de chlorure de 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyle (0,3 mole) préparé par le procédé décrit par N.P. Neureiter dans le Journal of Organic Chemistry 28, 3486-90 (1963), ce corps étant dissous dans 100 ml d'alcool. On chauffe le flacon à 50 °C et l'on ajoute rapidement le mercaptide de sodium. Quand le pH du contenu du flacon atteint 7,5 à 8, la réaction est terminée.

On filtre la solution encore chaude pour éliminer le NaCl qu'on récupère en quantités stœchiométriques. Le produit, savoir le bis(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzylthio)-p-xylène, a cristallisé de la solution de NaCl. On l'extrait par le benzène en laissant le NaCl et on le recristallise à partir du solvant. On obtient finalement 76,7 g d'un com-

posé fondant à 184-185,5 °C, ce qui représente un rendement de 84,3 %. L'analyse est la suivante :

Analyse :  $C_{38}H_{54}S_2O_2$ .

Calculé (%) :

C : 75,37; H : 8,96; S : 10,55.

Relevé (%) :

C : 75,37; H : 8,88; S : 10,37.

Un anti-oxydant satisfaisant doit maintenir intactes les propriétés chimiques et physiques du corps organique original pendant un essai d'oxydation accéléré, dont la durée peut en général atteindre jusqu'à trois heures. Pour le tableau ci-après l'essai consiste à écraser une livre (environ 454 g) de polyéthylène dans l'air par le moyen d'un appareil de laboratoire à deux rouleaux dans lesquels le rouleau avant tourne à 25 tours/mn et le rouleau arrière à 35 tours/mn, l'écartement des rouleaux étant réglé pour assurer un laminage en retour régulier et la température étant maintenue à 160 °C. Après que le polymère ait commencé à fondre, on lui ajoute 300 parties par million de l'anti-oxydant. On prélève des échantillons (75 g) au bout de 5, 30, 60, 90 et 180 mn, et l'on détermine pour chacun l'indice de fusion, le pourcentage en poids de carbonyle et l'élongation à la tension. L'indice de fusion et les essais d'élongation démontrent le maintien des propriétés physiques du polymère; les valeurs carbonyle concernent celui des propriétés chimiques.

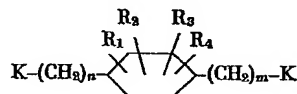
(Voir tableau, colonne ci-contre)

Comme le montrent les résultats ci-dessus, le polyéthylène sans stabilisant (échantillon B) comporte une mauvaise stabilité au calandrage, une forte formation de carbonyle à une vitesse relativement élevée et une notable diminution du pourcentage d'élongation à mesure que le calandrage se poursuit. On voit au contraire que l'échantillon A constitué par le même polyéthylène que l'échantillon B, mais additionné d'un composé stabilisant suivant l'invention, a conservé ses propriétés chimiques et physiques, comme cela résulte de l'indice de fusion, du pourcentage de  $C = O$ , et de l'élongation à la tension.

Il doit d'ailleurs être entendu que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre d'exemple et qu'elle ne limite nullement le domaine de l'invention dont on ne sortirait pas en remplaçant les détails d'exécution décrits par tous autres équivalents.

# RÉSUMÉ

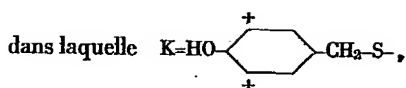
## I. Composé de formule :



TABEAU

Échantillon	Indice de fusion (MI <sub>100</sub> ) au bout de					% C = O au bout de					Élongation		
	5 minutes	30 minutes	60 minutes	90 minutes	180 minutes	5 minutes	30 minutes	60 minutes	90 minutes	180 minutes	30 minutes	90 minutes	180 minutes
A.....	2,9	4,7	2,5	0,1	1,4	0,014	0,016	0,045	0,18	0,51	133	99	44
B.....	1,6	2,8	4,3	4,7	5,1	0,013	0,14	0,16	0,23	0,70	104	58	21

A = polyéthylène + bis(3,5-di-4-butyl-4-hydroxybenzylthio)-p-xylène.  
B = polyéthylène sans stabilisant.



tandis que  $n$  désigne un nombre entier positif pouvant aller de 1 à 22,  $m$  un autre nombre entier positif pouvant également aller de 1 à 22,  $n$  et  $m$  pouvant être égaux ou non, et que  $R_1, R_2, R_3, R_4$  représentent H ou  $\text{CH}_3$ , ce composé pouvant être préférablement le bis(3,5 - di - t - butyl - 4-hydroxybenzylthio) - p - xylène.

II. Composition stable comprenant un polymère d'une oléfine aliphatique renfermant de 2 à 8 atomes de carbone par molécule et contenant environ de 0,001 à 5 % en poids du polymère, d'un composé suivant I, l'oléfine aliphatique pouvant notamment être l'éthylène.

III. Procédé pour améliorer la résistance des polymères oléfiniques à la dégradation par la chaleur et par l'oxydation, consistant à leur incorporer un composé suivant I en quantité suffisante pour augmenter la résistance à la dégradation dans la mesure désirée, ce procédé pouvant en outre présenter les autres caractéristiques suivantes, envisagées séparément ou en combinaison :

1° La proportion de l'agent stabilisant se situe entre 0,001 et 5 % en poids du polymère.

2° Le polymère d'oléfine est l'éthylène.

Société dite :

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

Par procuration :

Jb. MONNIER